

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53418

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 19/02			C 0 1 G 19/02	C
B 0 1 J 19/00			B 0 1 J 19/00	K
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
H 0 1 B 5/14			H 0 1 B 5/14	A
13/00	5 0 3		13/00	5 0 3 C
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-225830

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月7日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 金子 正治

静岡県浜松市現塚4-21-5

(72) 発明者 村上 健司

静岡県袋井市宇刈673-12

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

(54) 【発明の名称】 酸化錫三元機能薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 選択的配向性、透明性、導電性に優れ、透明電極、結晶基板等として使用される酸化錫機能薄膜を提供する。

【構成】 ガラス基板上にジブチル錫ジアセテートの有機溶媒液のスプレー熱分解法により、(200)面に選択的に配向した酸化錫膜(TO)を形成し、更に該有機溶媒液にアンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数が多い元素を添加した溶液のスプレー熱分解により、アンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数が多い元素を含む酸化錫膜(ATO又はFTO)を形成する。

【効果】 (200)面に選択的に配向した酸化錫膜上の(ATO又はFTO)の(200)面の選択的配向性が増強され、かつ導電性及び透明性にも優れた薄酸化錫膜となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上にジブチル錫ジアセテートの熱分解法によって(200)面に選択的に配向して形成された酸化錫膜、及びジブチル錫ジアセテートの熱分解法によって(200)面に選択的に配向して形成され、かつアンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数の一つ多い元素を含む酸化錫膜が積層され、透明性、導電性及び配向性の三元機能を備えた酸化錫薄膜。

【請求項2】 ジブチル錫ジアセテートを有機溶媒に溶解した溶液を調製し、加熱したガラス基板上に前記溶液を噴霧し、前記ガラス基板上で前記ジブチル錫ジアセテートを熱分解させて、(200)面に選択的に配向した酸化錫膜を形成し、次いで、ジブチル錫ジアセテートを有機溶媒に溶解した溶液にアンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数の一つ多い元素を添加した溶液を調製し、これを同様に前記加熱したガラス基板上で熱分解させることにより、前記(200)面に選択的に配向した酸化錫膜上に、アンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数の一つ多い元素を含み且つ(200)面に選択的に配向した酸化錫膜を形成することを特徴とする酸化錫薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高配向性、低抵抗性及び透明性に優れ、透明電極としてばかりでなく、結晶基板としても各種デバイスや機能性薄膜の形成に適した酸化錫薄膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスや機能性薄膜を形成する結晶基板として、バルク結晶から切り出した基板を用いることが一般であるが、バルク単結晶を出発素材とする場合、バルク単結晶素材が高価であり、このような素材からスライスして必要とする結晶方位の材料に加工する際の素材の歩留が低く、経済的でない等の問題があった。また、スライスする際に生じる結晶歪みなどの影響も無視できなかった。

【0003】これに対して、ガラスなどの基板上に必要とする結晶方位の薄膜を直接形成することによって、経済的かつ素材結晶の形態に制約されない、任意の結晶方位を有する結晶基板を得ることが提案されており、このような基板として、ガラス基板上に酸化錫膜(TO)を形成した基板がある。しかしながら、ガラス基板上に形成された酸化錫膜の結晶性が基板の表面性状の影響を強く受けるということから、前記したような単結晶基板に替わり得るような結晶配向性のものを得ることが困難であった。基板の材質としては、デバイスや構造上の利点からガラスや酸化ケイ素などの透明非晶質のものが用いられるが、これらの表面の構造が非晶質であることから、その影響によって、スパッター法などによって酸化

錫膜を形成しても、酸化錫膜の結晶成長が阻害され、好適な結晶面の配向特性の膜が得られなかった。

【0004】本発明者らは、先にスプレー熱分解法によりガラス基板上に高配向の酸化錫膜を形成し得ることを見出した。しかし、この酸化錫膜は、その配向性及び透明性に優れたものであるが、抵抗率が $8 \cdot 8 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ であり、導電性が要求される用途には高過ぎる抵抗値を示す。酸化錫膜(TO)の電気的抵抗を低くするため、アンチモン(Sb)やフッ素(F)を添加することは知られているが、これらの添加元素を含む酸化錫膜(ATO、FTO)は、電気抵抗は小さいが、結晶の配向性も低下してしまうため、デバイスの特性から好ましいものではなかった。このように基板上に形成する酸化錫膜において、低抵抗でかつ高結晶配向性の両者の特性を実現することは困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解消すべく創出されたものであり、ガラス基板上に結晶面が特定の方位に選択的に配向し、透明性が高く且つ電気抵抗が低いという特性を共に備えた酸化錫膜を直接形成することにより、透明電極は勿論、半導体デバイスや薄膜形成に好適な結晶基板としても単結晶基板に替えて安価に提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化錫三元機能薄膜は、その目的を達成するため、ガラス基板上にジブチル錫ジアセテートの熱分解法によって(200)面に選択的に配向して形成された酸化錫膜、及びジブチル錫ジアセテートの熱分解法によって(200)面に選択的に配向して形成され、かつアンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数の一つ多い元素を含む酸化錫膜を積層して備えることを特徴とする。

【0007】また、酸化錫三元機能薄膜の製造方法は、ジブチル錫ジアセテートを有機溶媒に溶解した溶液を調製し、加熱したガラス基板上に前記溶液を噴霧し、前記ガラス基板上で前記ジブチル錫ジアセテートを熱分解させて、(200)面に選択的に配向した酸化錫膜を形成し、次いで、ジブチル錫ジアセテートを有機溶媒に溶解した溶液にアンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数の一つ多い元素を添加した溶液を調製し、これを同様に前記加熱したガラス基板上で熱分解させることにより、前記(200)面に選択的に配向した酸化錫膜上に、アンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数の一つ多い元素を含みかつ(200)面に選択的に配向した酸化錫膜を形成することを特徴とする。

## 【0008】

【作用】ジブチル錫ジアセテートを有機溶媒に溶解し、加熱したガラス基板上に噴霧することにより、ジブチル錫ジアセテートを熱分解して(200)面に配向した酸

化錫膜を形成することは、先に、本発明者らによって実現した。本発明は、この有機溶媒にアンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数が一つ多い元素を添加した溶液を用いて同様に熱分解することにより、この上に更に、アンチモン又はフッ素等の錫又は酸素より最外殻電子数が一つ多い元素を含有する酸化錫膜を形成する。本発明の実施例においてはこれらの添加元素としてアンチモン又はフッ素を用いているが、これらの元素は、錫又は酸素よりも最外殻電子数が一つ多く、酸化錫膜中に自由電子を供給するため、抵抗を下げる作用を有する。従って、この条件を満たす元素であれば、これらアンチモン又はフッ素に限定する必要はなく、目的とする基板に求められる性質に適合する元素を選択すればよい。また、添加する元素は1種類の元素に限らず、複数種類の元素を添加することもできる。

【0009】このとき重ねて形成されたアンチモン又はフッ素を含有する酸化錫膜は、その下地となった酸化錫膜の各粒子上にエピタキシャルに成長する。この基板上的下地となった酸化錫膜は(200)面に選択配向しているため、その上にエピタキシャル成長する酸化錫膜はこの表面性状の影響で、(200)面の選択配向性を更に増強され、しかも、低抵抗を実現することができる。すなわち、これらアンチモン又はフッ素の存在は酸化錫膜の配向性を乱す原因となるが、予め配向した酸化錫膜を形成して基板とし、その上にエピタキシャルに酸化錫膜を成長させると、前者より後者の効果が強く、その配向性の影響を強く受けてその上に形成するこれらアンチモン又はフッ素を添加した酸化錫膜も配向した膜となる。

【0010】ガラス基板上に(200)面の配向性の高い酸化錫膜を形成する条件としては、原料溶液は、ジブチル錫ジアセテート1~3重量%を含有する有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、ジブチル錫ジアセテートを溶解するものであれば格別の制約はないが、代表的にはエタノールが好ましい。原料溶液の噴霧に際しては、ガラス基板の温度を、450~480℃の範囲に保ち、一回の噴霧量が0.1~0.5cm<sup>3</sup>で、所定の厚さとなるよう10~100回噴霧を繰り返す。噴霧によって基板温度が低下するため、基板の温度低下が10℃程度以下となるように、噴霧は時間間隔をおいて行う。

【0011】更に、このようにして形成した(200)面の配向性の高い酸化錫膜上にアンチモン、フッ素を含む(200)面の配向性を増強された酸化錫膜を形成するための条件として、調製する原料溶液のジブチル錫ジアセテート含有量は、上記と同様でよいが、アンチモン、フッ素は、Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Fの形で、それぞれ20~50原子%(Sb添加)、150~300原子%(F添加)範囲とすることが好ましい(但し、原子%は、いずれも原料溶液中での錫原子に対する添加原子の割合)。基板の加熱条件や原料溶液の噴霧条件に

ついては、上記と同様でよい。このようにして形成された酸化錫膜(ATO、FTO)は、(200)面の配向性が高く結晶基板として単結晶基板と同様に利用できるのでなく、その低抵抗特性により、機能性材料として種々の用途に利用することができる。

【0012】ガラス基板表面に酸化錫膜を形成するには、例えば、図1に示す装置を用いる。図において、有機錫化合物原料供給部10、キャリアガス供給部20、霧化装置30、及び基板保持部40からなる。有機錫化合物原料供給部10は、その貯留部11に収容されているジブチル錫ジアセテート溶液をポンプ12によって送り出し、流量計13で供給量を測定しながら配管14を経て霧化部30に送り込む。キャリアガス供給部20は、圧縮ガス供給部21から配管23を経てキャリアガスを送り、流量計22で流量を測定しながら霧化部に送り込む。霧化部30で霧化された有機錫溶液は、ヒータ41を内蔵した基板保持部40に載置されているガラス基板50表面上に吹き付けられる。吹き付けられた有機錫溶液は、ヒータで加熱されたガラス基板上で熱分解し、酸化錫膜が形成される。アンチモン又はフッ素を含む酸化錫膜を形成する場合も、有機錫溶液にアンチモン又はフッ素を添加した溶液を用いるほか、これらの装置の構成には変わりはない。

#### 【0013】

##### 【実施例】

実施例1：ジブチル錫ジアセテートをエタノールに溶解し、酸化錫換算で1重量%の溶液を調製した。この溶液を一回に0.5cm<sup>3</sup>の割合で、480℃に加熱したガラス基板上に噴霧した。この時、ガラス基板の温度が低下し過ぎないように時間間隔をおいて溶液の噴霧を40回繰り返した後、自然冷却した。得られた酸化錫膜は、X線回折による観察の結果、(200)面の回折強度は配向していないときの10倍以上になっており、それとは逆にその他の回折線の強度が配向を生じていないときの強度以下となっていた。これは、(200)面に強い選択的配向が生じたことを示している。更に、この酸化錫膜が形成されたガラス基板上に、上記溶液に20原子%のアンチモンを添加した溶液を同じ方法及び条件で40回噴霧した。得られた酸化錫膜は、X線回折による観察の結果、(200)面の回折強度が配向していないときの15倍以上になっており、それとは逆にその他の面の回折線の強度が配向が生じていないときの強度以下となっていた。これは、(200)面の選択的配向性が更に増加したことを示している。また、この膜の抵抗率は、 $9.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であり、低抵抗化も実現され、可視域での透過率も80%以上の高い値を示している。

【0014】実施例2：ジブチル錫ジアセテートをエタノールに溶解し、酸化錫換算で2重量%の溶液を調製した。この溶液を一回に0.5cm<sup>3</sup>の割合で、480℃

に加熱したガラス基板上に噴霧した。この時、ガラス基板の温度が低下し過ぎないように時間間隔をおいて、溶液の噴霧を40回繰返した後、自然冷却した。得られた酸化錫膜は、X線回折による観察の結果、(200)面の回折強度が配向していないときの10倍以上になっており、それとは逆にその他の面の回折線の強度が配向が生じていないときの強度以下となっていた。これは、

(200)面に強い選択的配向が生じたことを示している。更に、この酸化錫膜の形成されたガラス基板上に、上記溶液に160原子%のフッ素を添加した溶液を同じ方法及び条件で40回噴霧した。得られた酸化錫膜は、X線回折による観察の結果、(200)面の回折強度が配向していないときの15倍以上になっており、それとは逆にその他の回折線の強度が配向が生じていないときの強度以下となっていた。これは、(200)面の選択的配向性が更に増加したことを示している。また、この膜の抵抗率は、 $6.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$  であり、低抵抗化も実現され、可視域での透過率も80%以上の高い値を示している。

【0015】 このようにアンチモン又はフッ素含有酸化錫膜を形成した複合基板は、光透過性も約80%とな

り、化学的にも安定であるため、新たな基板材料としてのみでなく、これらの特性を活用した電極や光デバイスなど、さまざまな応用が期待される。

#### 【0016】

【効果】 以上に説明したように、本発明によれば、ガラス基板上に高い(200)面の配向性を有すると共に低抵抗で高透明度の高い酸化錫膜を形成することができ、単結晶基板に代わって単結晶基板と同様な結晶基板が安価に得られ、且つ低抵抗特性により半導体デバイスや機能性薄膜として各種の応用が期待できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に従って酸化錫膜を形成する装置の概略

#### 【符号の説明】

10：有機錫化合物原料供給部    11：貯留部    1  
2：ポンプ    13：流量計    14：配管（原料）  
20：キャリアガス供給部    21：圧縮ガス供給部  
22：流量計    23：配管（ガス）    30：霧  
化部    40：基板保持部    41：ヒータ    50：  
ガラス基板

【図1】

